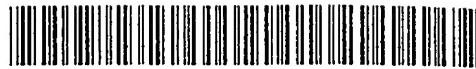


(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 201 671 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
02.05.2002 Patentblatt 2002/18(51) Int Cl. 7: C07F 7/14, C07F 7/08,
C07F 7/18

(21) Anmeldenummer: 01118869.5

(22) Anmeldetag: 16.08.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 26.10.2000 DE 10053037

(71) Anmelder: Consortium für elektrochemische
Industrie GmbH
81379 München (DE)

(72) Erfinder:

- Bauer, Andreas, Dr.
81371 München (DE)
- Schäfer, Oliver, Dr.
81377 München (DE)

- Kriegbaum, Markus
82050 Sauerlach (DE)
- Brader, Leonhard
83730 Fischbachau (DE)
- Pachaly, Bernd, Dr.
84561 Mehring-Öd (DE)
- Frey, Volker, Dr.
84489 Burghausen (DE)

(74) Vertreter: Fritz, Helmut, Dr. et al
Wacker-Chemie GmbH,
Zentralabteilung Patente,
Marken und Lizenzen,
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München (DE)

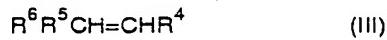
(54) Herstellung von Organosilanen

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur
Herstellung von Silan der allgemeinen Formel Iin Gegenwart von Iridiumverbindung der allgemeinen
Formel IV als Katalysator

bei dem Silan der allgemeinen Formel II

und freiem Dien als Cokatalysator umgesetzt wird, wo-
bei R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R und Dien die Bedeutungen
aus Anspruch 1 aufweisen.

mit Alken der allgemeinen Formel III



EP 1 201 671 A1

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Organosilanen über Hydrosilylierung in Gegenwart von Iridiumverbindung als Katalysator und freiem Dien als Cokatalysator.

[0002] Substituierte Alkylsilane sind von enormen wirtschaftlichem Interesse für eine Vielzahl von Bereichen. Sie werden eingesetzt z. B. als Haftvermittler oder als Vernetzer.

[0003] Die Platin- bzw. Rhodium-katalysierte Hydrosilylierung von ungesättigten Verbindungen ist bereits vielfach untersucht worden. Die Produktausbeuten sind oft mit 20 bis 45% sehr niedrig, was auf erhebliche Nebenreaktionen zurückzuführen ist.

[0004] Iridium-Katalysatoren mit Dienliganden werden gemäss US-A-4658050 bei der Hydrosilylierung von Allylverbindungen mit Alkoxy-substituierten Silanen verwendet. JP-A-07126271 beschreibt die Hydrosilylierung von Allylhalogeniden mit Chlorodimethylsilan in Anwesenheit von Iridium-Katalysatoren mit Dienliganden. Nachteile dieser Verfahren sind entweder mäßige Ausbeuten, eine unwirtschaftlich hohe Katalysator-Konzentration und/oder eine sehr kurze Lebensdauer des Katalysators.

[0005] Die Aufgabe war es, ein Katalysator-System mit langer Lebensdauer zu entwickeln, welches hohe Produktausbeuten und - reinheit bei sehr geringen Katalysatormengen gewährleistet und zudem sowohl eine kontinuierliche als auch diskontinuierliche Reaktionsführung erlaubt.

[0006] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Silan der allgemeinen Formel I



bei dem Silan der allgemeinen Formel II



mit Alken der allgemeinen Formel III



in Gegenwart von Iridiumverbindung der allgemeinen Formel IV als Katalysator.



und freiem Dien als Cokatalysator umgesetzt wird, wobei

R^1, R^2, R^3 einen einwertigen Si-C gebundenen, ge-

gebenenfalls halogensubstituierten C_1-C_{18} -Kohlenwasserstoff-, Chlor-, oder C_1-C_{18} -Alkoxyrest,

R^4, R^5, R^6 ein Wasserstoffatom, einen einwertigen gegebenenfalls mit F, Cl, OR, NR'₂, CN oder NCO substituierten C_1-C_{18} -Kohlenwasserstoff-, Chlor-, Fluor- oder C_1-C_{18} -Alkoxyrest, wobei jeweils 2 Reste von R^4, R^5, R^6 gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen cyclischen Rest bilden können,

R ein Wasserstoffatom, einen einwertigen C_1-C_{18} -Kohlenwasserstoffrest und

Dien eine gegebenenfalls mit F, Cl, OR, NR'₂, CN oder NCO substituierte C_4-C_{50} -Kohlenwasserstoffverbindung, die mindestens zwei ethylenische $C=C$ Doppelbindungen aufweist, bedeuten.

[0007] Bei dem Verfahren werden die Zielprodukte der allgemeinen Formel I beim Einsatz von sehr geringen Katalysatormengen in Ausbeuten von mindestens 95 % bis zu 98 % erhalten. Je nach Anwendungsgebiet kann deshalb auf eine destillative Aufarbeitung verzichtet werden.

[0008] C_1-C_{18} -Kohlenwasserstoffreste R^1, R^2, R^3 bedeuten vorzugsweise Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste. Vorzugsweise weisen R^1, R^2, R^3 höchstens 10, insbesondere höchstens 6 Kohlenstoffatome auf. Vorzugsweise sind R^1, R^2, R^3 geradkettige oder verzweigte C_1-C_6 -Alkyreste oder C_1-C_6 -Alkoxyreste. Bevorzugte Halogensubstituenten sind Fluor und Chlor. Besonders bevorzugt als R^1, R^2, R^3 sind die Reste Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor, Phenyl und Vinyl.

[0009] Kohlenwasserstoffreste R^4, R^5, R^6 bedeuten vorzugsweise Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste. Vorzugsweise ist höchstens einer von R^4, R^5, R^6 ein Alkoxyrest. Vorzugsweise weisen R^5, R^6 höchstens 10, insbesondere höchstens 6 Kohlenstoffatome auf. Vorzugsweise weisen R^5, R^6 höchstens 10, insbesondere höchstens 6 Kohlenstoffatome auf. Vorzugsweise sind R^5, R^6 geradkettige oder verzweigte C_1-C_6 -Alkyreste oder C_1-C_6 -Alkoxyreste. Besonders bevorzugt als R^5, R^6 sind die Reste Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Chlor und Phenyl.

[0010] Vorzugsweise weist Kohlenwasserstoffrest R^4 höchstens 6, insbesondere höchstens 2 Kohlenstoffatome auf. Besonders bevorzugt als R^4 sind die Reste Wasserstoff, Methyl, Ethyl.

[0011] Vorzugsweise weist Kohlenwasserstoffrest R höchstens 6, insbesondere höchstens 2 Kohlenstoffatome auf.

[0012] Die als Dien eingesetzten Kohlenwasserstoffverbindungen können neben den die ethylenischen $C=C$ Doppelbindungen aufweisenden Moleküleinheiten noch Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aryleinheiten aufweisen. Vorzugsweise weisen die Diene 6 bis 12 Kohlenstoffatome auf. Bevorzugt sind mono- oder bicyclische Diene. Bevorzugte Beispiele für Diene sind Butadien, 1,3-Heptadien, 1,4-Hexadien, 1,5-Hexadien, Isopren, 1,3-Cyclohexadien, 1,3-Cyclooctadien, 1,4-Cyclooctadien,

1,5-Cyclooctadien und Norbornadien.

[0013] Das Dien im Katalysator der allgemeinen Formel IV und das freie als Cokatalysator dienende Dien können gleich oder unterschiedlich sein. Vorzugsweise sind beide Diene gleich.

[0014] In einem besonders bevorzugten Fall werden als Katalysator der allgemeinen Formel IV [(Cycloocta-1c,5c-dien)IrCl]₂ und als Cokatalysator 1,5-Cyclooctadien verwendet.

[0015] Die Silankomponente der allgemeinen Formel II wird bevorzugt im Überschuß von 0,01 bis 100 Mol-% II, besonders bevorzugt 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen auf das Alken der allgemeinen Formel III umgesetzt. Die Iridium-Verbindung der allgemeinen Formel IV liegt vorzugsweise in einer Konzentration von 5 bis 250 ppm, insbesondere 10 bis 50 ppm, bezogen auf alle in der Reaktionsmischung vorhandenen Komponenten vor. Dien wird vorzugsweise in einer Konzentration von 50 bis 2500 ppm, insbesondere 50 bis 1000 ppm, bezogen auf alle in der Reaktionsmischung vorhandenen Komponenten als Cokatalysator zugesetzt.

[0016] Das Verfahren kann in Anwesenheit oder in Abwesenheit von aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt werden. Falls aprotische Lösungsmittel verwendet werden, sind Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische mit einem Siedepunkt bzw. Siedebereich von bis zu 120° C bei 0,1 MPa bevorzugt. Beispiele für solche Lösungsmittel sind Ether, wie Dioxan, Tetrahydrofuran, Diethylether, Diisopropylether, Diethylenglycoldimethylether; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethylen; Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, n-Hexan, Hexan-Isomerengemische, Heptan, Oktan, Waschbenzin, Petrolether, Benzol, Toluol, Xylole; Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Diisopropylketon, Methylisobutylketon (MIBK); Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat, Propylpropionat, Ethylbutyrat, Ethylisobutyrate; Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol, oder Gemische dieser Lösungsmittel.

[0017] Als aprotisches Lösungsmittel kann im Verfahren auch das Zielprodukt der allgemeinen Formel I eingesetzt werden. Diese Verfahrensvariante ist bevorzugt.

[0018] Beispielsweise werden die Reaktionskomponenten der allgemeinen Formel II zusammen mit Iridium-Katalysator der allgemeinen Formel IV und gegebenenfalls dem Dien vorgelegt und die Reaktionskomponente der allgemeinen Formel III, gegebenenfalls im Gemisch mit dem Dien, unter Rühren zudosiert. In einer anderen Variante wird das Zielprodukt der allgemeinen Formel I zusammen mit Katalysator der allgemeinen Formel IV und gegebenenfalls Dien vorgelegt und eine Mischung aus Komponenten II, III und gegebenenfalls Dien zudosiert. Die anzuwendende Reaktionszeit liegt bevorzugt bei 10 bis 2000 Minuten. Die Reaktion wird bevorzugt bei einer Temperatur von 0 bis 300°C, insbesondere bei 20 bis 200°C, ausgeführt. Gegebenenfalls ist auch die Anwendung von erhöhtem Druck dienlich, vor-

zugsweise bis 100 bar.

[0019] Der Zusatz des Dien erlaubt es zudem, mehrere Umsetzungen ohne Nachdosieren von Katalysator vorzunehmen. Vorzugsweise wird Dien als Cokatalysator, insbesondere kontinuierlich nachdosiert.

[0020] Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf.

[0021] In den folgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben, alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20°C.

Beispiel 1 (Ausführungsform I)

[0022] In einem 100ml-Dreihalskolben versehen mit Intensivkühler, Innenthermometer und Tropftrichter wurden 19,2 g (0,25 mol) Allylchlorid, 0,1 g (9,2·10⁻⁴ mol) 1,5-Cyclooctadien und 3,0 mg (4,5·10⁻⁶ mol) Di- μ -chloro-bis-[(cycloocta-1c,5c-dien)-iridium(I)] vorgelegt. Bei einer Badtemperatur von 37°C wurde eine Mischung aus 23,7 g (0,25 mol) Chlorodimethylsilan und 0,1 g (9,2·10⁻⁴ mol) 1,5-Cyclooctadien über einen Zeitraum von 1,5 h so zudosiert, daß die Innentemperatur 45°C nicht überstieg. Für die Nachreaktion wurde der Ansatz eine weitere Stunde bei einer Badtemperatur von 45°C gehalten. Nach destillativer Aufarbeitung wurden 40,8 g Chloro-(3-chlorpropyl)-dimethylsilan entsprechend einer Ausbeute von 95 % bezogen auf das Silan erhalten.

Beispiel 2 (Wiederverwendbarkeit einer Katalysatorcharge)

[0023] Analog Beispiel 1. Statt destillativer Aufarbeitung wurden 19,2 g (0,25 mol) Allylchlorid und 0,1 g (9,2·10⁻⁴ mol) 1,5-Cyclooctadien zum Ansatz gegeben und erneut eine Mischung aus 23,7 g (0,25 mol) Chlorodimethylsilan und 0,1 g (9,2·10⁻⁴ mol) 1,5-Cyclooctadien zudosiert. Die Durchführung war analog Beispiel 1. Die Gesamtausbeute nach Destillation betrug 76,2 g (89 %).

Beispiel 3 (Nachweis der katalytischen Aktivität des Destillationsumpfes)

[0024] Zum Destillationsrückstand von Beispiel 2 wurden 19,2 g (0,25 mol) Allylchlorid und 0,1 g (9,2·10⁻⁴ mol) 1,5-Cyclooctadien gegeben und erneut eine Mischung aus 23,7 g (0,25 mol) Chlorodimethylsilan und 0,1 g (9,2·10⁻⁴ mol) 1,5-Cyclooctadien zudosiert. Die Durchführung war analog Beispiel 1. Die Ausbeute nach Destillation betrug 37,0 g (87 %).

Beispiel 4 (Ausführungsform II)

[0025] Analog Beispiel 1. Zusätzlich wurden 10,0 g (0,06 mol) Chloro-(3-chlorpropyl)-dimethylsilan als Lö-

sungsmittel vorgelegt. Nach Destillation wurden 48,8 g Produkt erhalten. Nach Abzug der eingesetzten Menge von 10,0 g beträgt die Ausbeute 38,8 g entsprechend einer Ausbeute von 91 %.

Beispiel 5 (Ausführungsform III)

[0026] Ansatzgröße wie in Beispiel 2. Chlor-(3-chlorpropyl)dimethylsilan, Katalysator und 1,5-Cyclooctadien wurden vorgelegt und ein Gemisch aus Allylchlorid, Chlorodimethylsilan und 1,5-Cyclooctadien zugetropft. Nach Destillation wurden 50,1 g Produkt erhalten. Nach Abzug der eingesetzten Menge von 10,0 g beträgt die Ausbeute 40,1 g entsprechend einer Ausbeute von 94 %.

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel mit einem Platin-Katalysator)

[0027] In einem 100ml-Dreihalskolben versehen mit Intensivkühler, Innenthermometer und Tropftrichter wurden 19,2 g (0,25 mol) Allylchlorid und 21,0 mg ($3 \cdot 1 \cdot 10^{-5}$ mol, 125 ppm) Dichlorodicyclopentadien-platin(II) vorgelegt. Bei einer Badtemperatur von 37°C wurde 23,7 g (0,25 mol) Chlorodimethylsilan zudosiert. Bei 50°C wurde noch 3 h nachreagiert. Nach destillativer Aufarbeitung wurden nur 18,1 g (42 %) Chloro-(3-chlorpropyl)dimethylsilan erhalten.

Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel ohne Zusatz des Cokatalysators)

[0028] Ansatz analog Beispiel 1 ohne Zugabe von 1,5-Cyclooctadien. Selbst nach 24 h Reaktionszeit konnte kein meßbarer Umsatz (NMR) ermittelt werden.

Patentansprüche

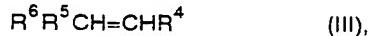
1. Verfahren zur Herstellung von Silan der allgemeinen Formel I



bei dem Silan der allgemeinen Formel II

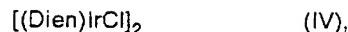


mit Alken der allgemeinen Formel III



55

in Gegenwart von Iridiumverbindung der allgemeinen Formel IV als Katalysator



und freiem Dien als Cokatalysator umgesetzt wird, wobei

R¹, R², R³ einen einwertigen Si-C gebundenen, gegebenenfalls halogensubstituierten C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoff-, Chlor-, oder C₁-C₁₈-Alkoxyrest,

R⁴, R⁵, R⁶ ein Wasserstoffatom, einen einwertigen gegebenenfalls mit F, Cl, OR, NR'₂, CN oder NCO substituierten C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoff-, Chlor-, Fluor- oder C₁-C₁₈-Alkoxyrest, wobei jeweils 2 Reste von R⁴, R⁵, R⁶ gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen cyclischen Rest bilden können,

R ein Wasserstoffatom, einen einwertigen C₁-C₁₈-Kohlenwasserstoffrest und

Dien eine gegebenenfalls mit F, Cl, OR, NR'₂, CN oder NCO substituierte C₄-C₅₀-Kohlenwasserstoffverbindung, die mindestens zwei ethi- lenische C=C Doppelbindungen aufweist, be- deuten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem R¹, R², R³ C₁-C₆-Alkyreste oder C₁-C₆-Alkoxyreste sind.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem R⁵, R⁶ C₁-C₆-Alkyreste oder C₁-C₆-Alkoxyreste.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, bei dem R⁴ aus- gewählt wird aus den Resten Wasserstoff, Methyl, Ethyl.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, bei dem die Tem- peratur 0 bis 300°C beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, bei dem erhöhter Druck bis 100 bar angewendet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, bei dem als Ka- talytator der allgemeinen Formel IV [(Cycloocta-1c, 5c-dien)IrCl]₂ eingesetzt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, bei dem als Coka- talytator 1,5-Cyclooctadien eingesetzt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, bei dem Dien als Cokatalysator kontinuierlich nachdosiert wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 01 11 8869

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
E	EP 1 156 052 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD) 21. November 2001 (2001-11-21) * das ganze Dokument *	1-9	C07F7/14 C07F7/08 C07F7/18
D,A	US 4 658 050 A (QUIRK, J.M. ET AL.) 14. April 1987 (1987-04-14) * das ganze Dokument *	1-9	
A	EP 0 709 392 A (HÜLS AG) 1. Mai 1996 (1996-05-01) * Beispiel 4 *	1	
A	US 4 549 018 A (SIEDLE, A.R.) 22. Oktober 1985 (1985-10-22) * Beispiel 3 *	1	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7)			
C07F			
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p>			
Recherchenart	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	31. Januar 2002	Rinkel, L	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 11 8869

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

31-01-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1156052	A	21-11-2001	JP EP US	2001322993 A 1156052 A2 2001053861 A1		20-11-2001 21-11-2001 20-12-2001
US 4658050	A	14-04-1987	AT CA DE EP JP JP JP	49974 T 1307287 A1 3668623 D1 0239677 A2 1635899 C 2057076 B 62230794 A		15-02-1990 08-09-1992 08-03-1990 07-10-1987 31-01-1992 03-12-1990 09-10-1987
EP 709392	A	01-05-1996	CA DE DE EP JP US	2161181 A1 19534853 A1 59509258 D1 0709392 A1 8208667 A 5616762 A		26-04-1996 02-05-1996 21-06-2001 01-05-1996 13-08-1996 01-04-1997
US 4549018	A	22-10-1985	US DE EP JP	4414376 A 3267223 D1 0061241 A1 5060982 B		08-11-1983 12-12-1985 29-09-1982 03-09-1993